

(12) NACH DEM VERT... ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/08134 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C03C 3/091**,  
3/093, 3/095, 4/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08285

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Juli 2001 (18.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 35 801.2 22. Juli 2000 (22.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, TZ, UG,  
US, ZA): **SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10,  
55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR,  
MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ,  
UG, VN, ZA, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG trading as  
SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122  
Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,  
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL,  
SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZW): **CARL-ZEISS-  
STIFTUNG** [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PEUCHERT, Ulrich**  
[DE/DE]; Ernst-Ludwig-Strasse 16, 55294 Bodenheim  
(DE). **KUNERT, Christian** [DE/DE]; Wallaustrasse  
45, 55118 Mainz (DE). **BARTSCH, Reiner** [DE/DE];  
Mozartstrasse 16a, 95643 Tirschenreuth (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SCHOTT GLAS**; Hatten-  
bergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BOROSILICATE GLASS WITH HIGH CHEMICAL RESISTANCE AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: BOROSILICATGLAS HOHER CHEMISCHER BESTÄNDIGKEIT UND DESSEN VERWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a borosilicate glass with high chemical resistance, with a composition (in wt. %, based on oxide) of SiO<sub>2</sub> 70 - 77; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 - <11.5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 8.5; Li<sub>2</sub>O 0 - 2; Na<sub>2</sub>O 4 - 9.5; K<sub>2</sub>O 0 - 5; with Li<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 5 - 11; MgO 0 - 2; CaO 0 - 2; with MgO + CaO 0 - 3; ZrO<sub>2</sub> 0 - <0.5 and CeO<sub>2</sub> 0 - 1. The glass is particularly suitable as a pharmaceutical primary packaging.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von SiO<sub>2</sub> 70 - 77; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 - <11,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 - 8,5; Li<sub>2</sub>O 0 - 2; Na<sub>2</sub>O 4 - 9,5; K<sub>2</sub>O 0 - 5; mit Li<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 5 - 11; MgO 0 - 2; CaO 0 - 2; mit MgO + CaO 0 - 3; ZrO<sub>2</sub> 0 - <0,5; CeO<sub>2</sub> 0 - 1. Das Glas ist besonders geeignet für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel.



WO 02/08134 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## **Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit und dessen Verwendungen**

Die Erfindung betrifft ein Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit sowie dessen Verwendungen.

Für Glas-Metall-Verschmelzungen, die in chemisch korrosiver Umgebung, z. B. im Chemieanlagen- oder Reaktorenbau, eingesetzt werden, werden Gläser benötigt, die eine sehr hohe Beständigkeit sowohl gegenüber sauren als auch gegenüber alkalischen Medien aufweisen. Zudem müssen solche Einschmelzgläser in ihrem thermischen Ausdehnverhalten an die verwendeten chemisch hochbeständigen Metalle bzw. Legierungen angepaßt sein. Dabei ist es erwünscht, daß der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient nahe bei bzw. geringfügig unter dem des einzuschmelzenden Metalls liegt, damit sich im Glas beim Abkühlen der Verschmelzung Druckspannungen aufbauen, die zum einen eine hermetische Abdichtung garantieren und zum anderen den Aufbau von Zugspannungen im Glas, welche das Auftreten von Spannungsrißkorrosion fördern würden, verhindern. Bei der Verwendung von Fe- Ni- Co-Legierungen, z. B. Vacon® 11 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  von  $5,4 \times 10^{-6}/K$ , oder Zirkonium ( $\alpha_{20/300} = 5,9 \times 10^{-6}/K$ ) oder Zirkoniumlegierungen werden als Einschmelzgläser für Glas-Metall-Verschmelzungen Gläser mit einem Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $> 5$  und  $6,0 \times 10^{-6}/K$  benötigt.

Ein wesentlicher Parameter zur Charakterisierung der Verarbeitbarkeit eines Glases ist die Verarbeitungstemperatur  $V_A$ , bei der die Viskosität des Glases  $10^4$  dPas beträgt. Sie soll niedrig sein, da bereits geringfügige  $V_A$ -Erniedrigungen zu einer deutlichen Senkung der Herstellkosten führen, da die Schmelztemperaturen abgesenkt werden können. Darüber hinaus ist auch bei der Herstellung der Glas-Metall-Verschmelzung ein möglichst niedriger  $V_A$  von Vorteil, da dann eine Überhitzung der zu verschmelzenden Teile vermieden werden kann, weil entweder bei niedrigerer Temperatur oder in kürzerer Zeit verschmolzen werden kann. Schließlich kann bei der Verwendung von Gläsern mit niedrigerem  $V_A$  vermieden werden, daß es durch Verdampfung und Rückkondensation von Glaskomponenten zu einer Störung der Verschmelzung und im ungünstigsten Fall zu undichten Verschmelzungen kommt. Weiter ist auch das Verarbeitungsintervall eines Glases, d. h. die Temperaturdifferenz von der Verarbeitungstemperatur  $V_A$  bis zur Erweichungstemperatur  $E_w$ , der Temperatur, bei der die Viskosität des

Glases  $10^{7,6}$  dPas beträgt, wesentlich. Der Temperaturbereich, in dem ein Glas verarbeitet werden kann, wird auch als "Länge" des Glases bezeichnet.

Auch für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel wie Ampullen oder Fläschchen werden Gläser benötigt, die eine sehr hohe chemische Beständigkeit gegenüber sauren und alkalischen Medien und insbesondere eine sehr hohe hydrolytische Beständigkeit aufweisen. Weiter ist ein niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient vorteilhaft, da er für eine gute Temperaturbeständigkeit sorgt.

Weiter ist das physikochemische Verhalten des Glases bei seiner Weiterverarbeitung von Bedeutung, da es Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes bzw. auf dessen Verwendungsmöglichkeiten hat.

Wird eine Vorform aus alkalihaltigem Borosilicatglas, z. B. ein Rohr, zu Behältnissen wie Ampullen oder Fläschchen heiß weiterverarbeitet, so kommt es zur Verdampfung leicht flüchtiger Alkaliborate. Die Ausdampfprodukte kondensieren in kälteren Regionen, das heißt auf den Behältnissen entstehen Niederschläge, die sich nachteilig auf deren hydrolytische Beständigkeit auswirken. Daher ist dieser Erscheinung insbesondere für Verwendungen des Glases im Pharmabereich, beispielsweise als Pharmaprimärpackmittel, von Nachteil.

In der Patentliteratur sind bereits Gläser beschrieben, die hohe chemische Beständigkeiten aufweisen, die jedoch insbesondere bezüglich ihrer hydrolytischen Beständigkeit noch verbesserungswürdig sind und/oder die zu hohe Verarbeitungstemperaturen und/oder nicht die gewünschten Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

Die Patentschrift DE 42 30 607 C 1 stellt chemisch hoch resistente Borosilicatgläser vor, die mit Wolfram verschmelzbar sind. Sie besitzen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  von höchstens  $4,5 \times 10^{-6}/K$  und ausweislich der Beispiele Verarbeitungstemperaturen  $\geq 1210$  °C.

Auch die in der Offenlegungsschrift DE 37 22 130 A1 beschriebenen Borosilicatgläser besitzen eine niedrige Dehnung von höchstens  $5,0 \times 10^{-6}/K$ .

Die Gläser der Patentschrift DE 44 30 710 C1 weisen einen relativ hohen  $SiO_2$ -Anteil, nämlich  $> 75$  Gew.-% und  $> 83$  Gew.-%  $SiO_2 + B_2O_3$  in Verbindung mit ei-

nem Gewichtsverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 8$ , und wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf, was sie zwar chemisch hoch beständig macht, jedoch zu nachteilig hohen Verarbeitungstemperaturen führt. Diese Gläser mit teilweise hohen  $\text{ZrO}_2$ -Anteilen (bis zu 3 Gew.-%) sowie die  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Borosilicatgläser der Patentschrift DD 301 821 A7 besitzen ebenfalls niedrige thermische Dehnungen von höchstens  $5,3 \times 10^{-6}/\text{K}$  bzw.  $5,2 \times 10^{-6}/\text{K}$  und sind insbesondere aufgrund ihrer  $\text{ZrO}_2$ -Anteile zwar sehr beständig gegenüber Laugen, aber auch relativ kristallisationsanfällig.

Die Gläser der DE 198 42 942 A1 und DE 195 36 708 C1 weisen mit einer Zugehörigkeit zur hydrolytischen, zur Säure- und zur Laugenklasse 1 sehr hohe chemische Beständigkeiten auf. Jedoch gelten auch für sie aufgrund ihrer  $\text{ZrO}_2$ -Anteile die genannten Nachteile.

Bei den Gläsern des Standes der Technik wird außerdem bei der Heißweiterverarbeitung von vorgeformten Glaskörpern das beschriebene Problem der Alkali-verdampfung auftreten.

Dieses Problem wird auch in der BaO-freie Laboratoriumsgläser beschreibenden DE 33 10 846 A1 weder angesprochen noch gelöst.

Es ist nun Aufgabe der Erfindung, ein Glas zu finden, das hohe Anforderungen sowohl an die chemische Beständigkeit, das heißt Zugehörigkeit zur Laugenklasse 2 oder besser, zur hydrolytischen Klasse 1 und zur Säureklasse 1, als auch an die Verarbeitbarkeit erfüllt und das eine geringe Alkaliverdampfung aufweist.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 beschriebene Glas gelöst.

Das erfindungsgemäße Glas weist einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 70 bis 77 Gew.-%, bevorzugt von 70,5 bis 76,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  auf. Höhere Anteile würden die Verarbeitungstemperatur zu weit anheben und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu weit absenken. Bei einem weiteren Absenken des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes würde sich insbesondere die Säurebeständigkeit verschlechtern. Besonders bevorzugt ist ein  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von  $< 75$  Gew.-%.

Das Glas enthält 6 bis  $< 11,5$  Gew.-%, bevorzugt 6,5 -  $< 11,5$  Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 11 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .  $\text{B}_2\text{O}_3$  führt zur Erniedrigung der Verarbeitungstemperatur und der Schmelztemperatur bei gleichzeitiger Verbesserung

der hydrolytischen Beständigkeit.  $B_2O_3$  bindet nämlich die im Glas vorhandenen Alkaliionen fester in die Glasstruktur ein. Während bei niedrigeren Gehalten die Schmelztemperatur nicht weit genug abgesenkt würde und die Kristallisationsneigung zunehmen würde, würde bei höheren Gehalten die Säurebeständigkeit verschlechtert.

Das erfindungsgemäße Glas enthält zwischen 4 und 8,5 Gew.-%, bevorzugt bis 8 Gew.-%,  $Al_2O_3$ . Diese Komponente bindet ähnlich wie  $B_2O_3$  die Alkaliionen fester in die Glasstruktur ein und wirkt positiv auf die Kristallisationsbeständigkeit ein. Bei geringeren Gehalten würde sich die Kristallisationsneigung dementsprechend erhöhen und würde es, insbesondere bei hohen  $B_2O_3$ -Gehalten, zu einer erhöhten Alkaliverdampfung kommen. Zu hohe Gehalte würden sich nachteilig in einer Erhöhung der Verarbeitungs- und Schmelztemperatur bemerkbar machen.

Wesentlich für die erfindungsgemäßen Gläser sind die Anteile der einzelnen Alkalioxide in folgenden Grenzen:

Die Gläser enthalten 4 – 9,5 Gew.-%, bevorzugt 4,5 – 9 Gew.-%  $Na_2O$ . Sie können bis zu 5 Gew.-%  $K_2O$  sowie bis zu 2 Gew.-%, bevorzugt bis zu 1,5 Gew.-%  $Li_2O$  enthalten. Die Summe der Alkalioxide liegt zwischen 5 und 11 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5,5 und 10,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 7,5 und < 10,5 Gew.-%. Die Alkalioxide senken die Verarbeitungstemperatur der Gläser und sind maßgeblich für die Einstellung der thermischen Ausdehnung verantwortlich. Oberhalb der jeweiligen Obergrenzen würden die Gläser zu hohe Koeffizienten der thermischen Ausdehnung aufweisen. Darüberhinaus würde durch zu hohe Anteile der Komponenten die hydrolytische Beständigkeit verschlechtert. Ferner empfiehlt sich auch aus Kostengründen eine Beschränkung des Einsatzes von  $K_2O$  und  $Li_2O$  auf die angegebenen Maximalgehalte. Andererseits würde ein zu geringer Gehalt an Alkalioxiden zu Gläsern mit zu niedriger thermischer Ausdehnung führen und die Verarbeitungs- und Schmelztemperaturen erhöhen. In Hinblick auf die Kristallisationsbeständigkeiten der Gläser ist der Einsatz von mindestens zwei Arten von Alkalioxiden bevorzugt. Bereits geringe Mengen an  $Li_2O$  oder/und  $K_2O$  im Bereich weniger zehntel Gew.-% können die Diffusion der am Aufbau der Kristallphase beteiligten Komponenten/Baugruppen zum Keim hin behindern und somit positiv auf die Entglasungsstabilität Einfluß nehmen.

Als weitere Komponenten kann das Glas die zweiwertigen Oxide MgO mit 0 - 2 Gew.-%, bevorzugt 0 - 1 Gew.-%, und CaO mit 0 - 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0 - 2 Gew.-% vorzugsweise 0 - < 2 Gew.-%, enthalten. Die Summe dieser beiden Komponenten beträgt zwischen 0 und 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und < 3 Gew.-%. Die beiden Komponenten variieren die "Länge des Glases", also den Temperaturbereich, in dem das Glas verarbeitbar ist. Durch die unterschiedlich stark netzwerk wandelnde Wirkung dieser Komponenten kann durch den Austausch dieser Oxide gegeneinander das Viskositätsverhalten an die Anforderungen des jeweiligen Herstellungs- und Verarbeitungsverfahrens angepaßt werden. CaO und MgO setzen die Verarbeitungstemperatur herab und sind fest in die Glasstruktur gebunden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Beschränkung auf niedrige CaO-Gehalte die Verdampfung leichtflüchtiger Natrium- und Kaliumboratverbindungen bei der Heißformgebung herabsetzt. Dies ist von besonderer Bedeutung bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten, während bei hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten vergleichsweise hohe CaO-Anteile toleriert werden. CaO verbessert die Säurebeständigkeit. Letzteres gilt auch für die Komponente ZnO, die mit bis zu 1 Gew.-% im Glas enthalten sein kann. Weiter kann das Glas bis zu 1,5 Gew.-% SrO und bis zu 1,5 Gew.-% BaO enthalten, was die Entglasungsbeständigkeit erhöht. Die Summe dieser beiden Komponenten beträgt zwischen 0 und 2 Gew.-%. Vorzugsweise ist das Glas frei von SrO und BaO. Insbesondere für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel ist es vorteilhaft, wenn das Glas BaO-frei ist.

Weiter kann das Glas farbgebende Komponenten, bevorzugt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CoO, mit jeweils bis zu 1 Gew.-% enthalten, wobei auch die Summe dieser Komponenten 1 Gew.-% nicht überschreiten soll. Das Glas kann auch bis zu 3 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  enthalten. Diese Komponente wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn bei speziellen Einsatzgebieten des Glases eine Beschädigung einer Glas-Metall-Verschmelzung durch UV-Strahlung oder die Freisetzung von UV-Strahlung verhindert werden soll.

Das Glas kann bis zu < 0,5 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$  enthalten, wodurch sich eine Verbesserung in der Laugenbeständigkeit ergibt. Der  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt ist auf diesen geringen Maximalwert beschränkt, da bei höheren Anteilen sich zum einen die Verarbeitungstemperatur zu sehr erhöhen würde. Zum anderen steigt mit hohen  $\text{ZrO}_2$ -Gehalten die Gefahr von Glasfehlern, da möglicherweise Partikel des schwerlöslichen  $\text{ZrO}_2$ -Rohstoffes unaufgeschmolzen bleiben und ins Produkt gelangen.

Das Glas kann bis zu 1 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  enthalten. In niedrigen Konzentrationen wirkt  $\text{CeO}_2$  als Läutermittel, in höheren Konzentrationen verhindert es die Verfärbung des Glases durch radioaktive Strahlung. Mit einem solchen  $\text{CeO}_2$ -haltigen Glas ausgeführte Verschmelzungen können daher auch nach radioaktiver Belastung noch visuell auf eventuelle Beschädigungen wie Risse oder Korrosion des Leitungsdrahtes kontrolliert werden. Noch höhere  $\text{CeO}_2$ -Konzentrationen verteuern das Glas und führen zu einer unerwünschten gelbbraunlichen Eigenfärbung. Für Verwendungen, bei denen die Fähigkeit, durch radioaktive Strahlung bedingte Verfärbungen zu vermeiden, nicht wesentlich ist, ist ein  $\text{CeO}_2$ -Gehalt zwischen 0 und 0,3 Gew.-% bevorzugt.

Das Glas kann bis zu 0,5 Gew.-%  $\text{F}^-$  enthalten. Dadurch wird die Viskosität der Schmelze erniedrigt, was die Läuterung beschleunigt.

Das Glas kann neben den bereits erwähnten  $\text{CeO}_2$  und Fluoriden, beispielsweise  $\text{CaF}_2$  mit üblichen Läutermitteln wie Chloriden, beispielsweise  $\text{NaCl}$ , und/oder Sulfaten, beispielsweise  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{BaSO}_4$ , geläutert werden, die in üblichen Mengen, das heißt je nach Menge und verwendetem Typ des Läutermittels in Mengen von 0,005 bis 1 Gew.-% im fertigen Glas anzutreffen sind. Wenn  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  nicht eingesetzt werden, sind die Gläser bis auf unvermeidliche Verunreinigungen  $\text{As}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - und  $\text{BaO}$ -frei, was insbesondere für ihre Verwendung als Pharmaprimärpackmittel vorteilhaft ist.

## Beispiele

Es wurden 12 Beispiele erfindungsgemäßer Gläser (A) sowie drei Vergleichsbeispiele (V) aus üblichen Rohstoffen erschmolzen.

Die Gläser wurden folgendermaßen hergestellt: Die Rohstoffe wurden abgewogen und gründlich gemischt. Das Glasgemenge wurde bei ca. 1600 °C eingeschmolzen und anschließend in Stahlformen gegossen.

In Tabelle 1 sind die jeweilige Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis), der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  [ $10^{-6}/\text{K}$ ], die Transformationstemperatur  $T_g$  [°C], die Erweichungstemperatur  $E_w$ , die Verarbeitungstemperatur  $V_A$  [°C], die der Temperatur bei der Viskosität  $10^4$  dPas entspricht, die Temperatur bei der Viskosität  $10^3$  dPas  $L_3$  [°C] und die Differenz  $L_3 - V_A$  [K], die Dichte



[g/cm<sup>3</sup>] und die Hydrolytische, die Säure- und die Laugenbeständigkeit der Gläser angegeben.

Die chemischen Beständigkeiten wurden folgendermaßen bestimmt:

- die Hydrolytische Beständigkeit H nach DIN ISO 719. Angegeben ist jeweils das Basenäquivalent des Säureverbrauchs als  $\mu\text{g Na}_2\text{O} / \text{g Glasgrieß}$ . Der maximale Wert für ein chemisch hoch resistentes Glas der Hydrolytischen Klasse 1 sind  $31 \mu\text{g Na}_2\text{O/g}$ .
- die Säurebeständigkeit S nach DIN 12116. Angegeben ist jeweils der Gewichtsverlust in  $\text{mg/dm}^2$ . Der maximale Abtrag für ein säurebeständiges Glas der Säureklasse 1 sind  $0,70 \text{ mg/dm}^2$ .
- Die Laugenbeständigkeit L nach DIN ISO 695. Angegeben ist jeweils der Gewichtsverlust in  $\mu\text{g/dm}^2$ . Der maximale Abtrag für ein Glas der Laugenklasse 1 (schwach laugenlöslich) beträgt  $75 \text{ mg/dm}^2$ . Der maximale Abtrag für ein Glas der Laugenklasse 2 (mäßig laugenlöslich) beträgt  $175 \text{ mg/dm}^2$ .

Die Anforderungen der Klasse 1 für H und S und wenigstens 2 für L sind bei den erfindungsgemäßen Gläsern erfüllt. Sie weisen somit sehr hohe chemische Beständigkeiten auf. Insbesondere bei der für pharmazeutische Zwecke besonders wichtigen hydrolytischen Beständigkeit weisen sie mit Werten, die innerhalb von  $H = 1$  außergewöhnlich niedrig sind, nämlich Basenäquivalenten von  $\leq 12 \mu\text{g Na}_2\text{O/g}$ , hervorragende Ergebnisse auf.

Ihre niedrigen Verarbeitungstemperaturen  $V_A$  von höchstens  $1180^\circ\text{C}$  charakterisieren ihre gute und kostengünstige Verarbeitbarkeit.

Die erfindungsgemäßen Gläser sind hervorragend geeignet für alle Anwendungszwecke, bei denen chemisch hoch beständige Gläser benötigt werden, z. B. für Laboranwendungen, für Chemieanlagen, beispielsweise als Rohre.

Die Gläser besitzen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $> 5,0$  und  $6,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ , in bevorzugter Ausführungsform von wenigstens  $> 5,2 \times 10^{-6}/\text{K}$  und in besonders bevorzugter Ausführungsform zwischen  $> 5,3$  und  $5,9 \times 10^{-6}/\text{K}$ , was insbesondere über den Alkaligehalt variierbar ist. Damit ist ihre lineare Ausdehnung gut an die von Fe-Co-Ni-Legierungen, z. B. Vacon<sup>®</sup>11

( $\alpha_{20/300} = 5,4 \times 10^{-6}/K$ ), und an Zirkonium ( $\alpha_{20/300} = 5,9 \times 10^{-6}/K$ ) angepaßt, und die Gläser sind für Glas-Metall-Verschmelzungen mit diesen chemisch hoch beständigen Metallen bzw. Legierungen geeignet. Mit ihrer eigenen hohen chemischen Beständigkeit sind sie daher besonders geeignet für Glas-Metall-Verschmelzungen, die in chemisch korrosiver Umgebung eingesetzt werden, z. B. im Chemieanlagen- oder Reaktorenbau, oder auch als Druckschaugläser, Gläser für Schaufenster in Stahldruckgefäßen, in denen auch chemisch aggressive Substanzen unter Druck gehalten werden.

Die Gläser sind geeignet für Lot- und Einschmelzgläser und als Mantelglas für Glasfasern.

**Tabelle 1**

Zusammensetzungen (im Gew.-% auf Oxidbasis) und Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern (A) und Vergleichsgläsern (V)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
SiO <sub>2</sub>	74,1	74,6	74,0	75,6	76,1	73,0	73,0	76,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,6	10,7	10,6	8,3	8,4	10,4	9,0	7,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7	5,8	5,7	6,3	5,7	5,6	6,9	6,9
Li <sub>2</sub> O	0,2	1,0	---	0,15	---	0,2	0,7	1,0
Na <sub>2</sub> O	8,0	6,5	8,4	8,3	8,45	5,0	7,0	5,0
K <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---	4,5	2,0	4,0
MgO	---	---	---	---	---	---	0,5	---
CaO	1,4	1,4	1,3	1,35	1,35	1,3	0,5	---
ZrO <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	---	0,2	---
CeO <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	---	0,2	---
$\alpha_{20/300}$ [10 <sup>-6</sup> /K]	5,31	5,05	5,35	5,39	5,33	5,55	5,84	5,68
T <sub>g</sub> [°C]	562	530	574	562	585	556	545	530
E <sub>w</sub> [°C]	787	767	805	783	807	811	753	774
V <sub>A</sub> [°C]	1136	1129	1137	1167	1170	1146	1138	1175
L <sub>3</sub> [°C]	n.b.	n.b.	1349	1397	n.b.	n.b.	n.b.	1415
L <sub>3</sub> -V <sub>A</sub> [K]	n.b.	n.b.	212	230	n.b.	n.b.	n.b.	240
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,350	2,340	2,360	2,361	2,360	2,360	2,362	2,353
H [µg Na <sub>2</sub> O/g]	10	12	9	7	7	10	12	9
S [mg/dm <sup>2</sup> ]	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3	0,6	0,8	0,5
L [mg/dm <sup>2</sup> ]	102	102	104	90	85	107	83	86

n.b. = nicht bestimmt

Fortsetzung Tabelle 1

	A9	A10	A11	A12	V1	V2	V3
SiO <sub>2</sub>	71,0	71,0	76,1	71,0	72,8	73,3	71,9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0	11,0	10,4	11,0	11,5	11,5	8,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	8,0	4,0	8,0	3,5	3,5	7,0
Li <sub>2</sub> O	0,5	---	---	1,0	---	1,0	1,3
Na <sub>2</sub> O	5,0	8,5	5,0	8,5	5,5	8,5	5,5
K <sub>2</sub> O	4,5	---	4,5	---	4,5	---	1,6
MgO	---	---	---	---	---	---	---
CaO	---	1,5	---	0,5	2,2	2,2	1,8
ZrO <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	---	2,0
CeO <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	---	---
$\alpha_{20/300}$ [10 <sup>-6</sup> /K]	5,68	5,42	5,34	5,90	5,73	5,97	5,42
T <sub>g</sub> [°C]	531	579	568	533	568	540	540
E <sub>w</sub> [°C]	758	754	793	715	769	791	765
V <sub>A</sub> [°C]	1149	1159	1155	1071	1130	1125	1144
L <sub>3</sub> [°C]	1384	1390	1365	1284	n.b.	n.b.	n.b.
L <sub>3</sub> -V <sub>A</sub> [K]	235	231	210	213	n.b.	n.b.	n.b.
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,328	2,321	2,343	2,363	2,381	2,394	2,380
H [µg Na <sub>2</sub> O/g]	11	8	8	12	n.b.	n.b.	10
S [mg/dm <sup>2</sup> ]	n.b.	n.b.	0,6	n.b.	n.b.	0,6	0,6
L [mg/dm <sup>2</sup> ]	135	133	105	118	n.b.	n.b.	62

n.b. = nicht bestimmt

Die erfindungsgemäßen Gläser weisen geringe Temperaturunterschiede zwischen  $L_3$ , der Temperatur bei der Viskosität  $10^3$  dPas, und  $V_A$ , der Temperatur bei der Viskosität  $10^4$  dPas, auf, nämlich weniger als 250 K. Dies ist für die Weiterverarbeitung heißgeformter Glasprodukte vorteilhaft, da die Alkaliverdampfung herabgesetzt wird. Sie ist nämlich, wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, nicht nur abhängig von der Verarbeitungstemperatur  $V_A$ , sondern auch vom weiteren Viskositätsverlauf zu geringeren Viskositäten hin.

Abbildung 1 zeigt für 2 erfindungsgemäße Beispielgläser (A3 und A4) das Ergebnis einer thermogravimetrischen Untersuchung. Aufgetragen sind der Masseverlust [%] gegen  $\log$  (Viskosität [dPas]). Die Glasproben zeigen bei Aufheizung bei konstanter Heizrate ab ca. 1000 °C einen geringen Masseverlust, der wie massenspektrometrische Untersuchungen bzw. röntgenographische Untersuchungen am Kondensationsprodukten aus dem Schmelzprozeß zeigen, auf die Verdampfung von Alkaliboraten zurückzuführen ist. Die Abbildung verdeutlicht, daß für eine Minimierung der Alkaliverdampfung eine geringe Temperaturdifferenz  $L_3 - V_A$  erwünscht ist.

Noch besser werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung durch eine quantitative Charakterisierung der Alkaliverdampfung mittels spektrometrischer Methoden verdeutlicht. Ein solches optisches Detektionsverfahren weist bei einem einfacheren und störungsunanfälligerem Versuchsaufbau eine höhere Meßempfindlichkeit auf. So wurden zeitabhängige Spektrometermessungen an einigen Beispiel- und Vergleichsgläsern durchgeführt. Die Spektrometermessungen werden an erhitzten rotierenden zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von ca. 4 mm mit einem Vielkanal-Spektrometer Zeiss MMS1 durchgeführt. Angeregt durch die Wärmezufuhr eines Gasbrenners emittieren die aus dem Glas austretenden Alkaliionen Licht spezifischer Wellenlänge unter anderem bei ca. 589 nm (Na), 767 nm (K) bzw. 670 nm (Li). Die jeweiligen Signale nehmen mit zunehmender Versuchsdauer, die ungefähr proportional zum Energieeintrag ist und die auch eine entsprechend abnehmende Viskosität der Proben bedeutet, kontinuierlich zu.

Unter Berücksichtigung der molaren Anteile der Alkalioxide  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  im Glas beobachtet man in den Gläsern über den gesamten Versuchszeitraum eine qualitative Abhängigkeit der Intensitäten  $I$  bei gleichen Versuchszeitpunkten gemäß  $I(\text{K}) > I(\text{Na}) > I(\text{Li})$ , das heißt Kaliumborate verdampfen leichter als Natriumborate, während Lithiumborate vergleichsweise schwer aus erhitztem Borosilicatglas verdampfen.

Tabelle 2 zeigt exemplarische Spektrometerdaten für die Gläser A8 – A12 und V1 – V2. Für deren Zusammensetzungen wird auf Tabelle 1 verwiesen. Sämtliche in Tabelle 2 aufgeführten Zahlenwerte stellen Mittelwerte über 7 Messungen

an unterschiedlichen Proben aus demselben Gußstück dar. Die Intensitäten der Beispiele A8, A9 und A11 werden in Relation zu den Intensitätswerten von V1 angegeben. Die Intensitäten von A10 und A12 und V3 wurden in Relation zu V2 gesetzt. I (Li) von A8 und A9 ist nicht angegeben, da der Bezugswert fehlt, da V1 Li-frei ist. I (Li) von A8 und A9 ist in I (Gesamt) von A8 und A9 aber berücksichtigt.

I (Gesamt) ergibt sich aus der Formel  $I(\text{Gesamt}) = I(\text{Na}) + I(\text{K}) \times 0,65 + I(\text{Li}) \times 2,09$ .

Diese Formel wird üblicherweise für die Berechnung von Kennzahlen der Oberflächenresistenzen von Ampullen und Fläschchen gemäß ISO 4802-2 verwendet. Hier werden die Alkalien flammenfotometrisch bestimmt und das Ergebnis als Äquivalent  $\text{Na}_2\text{O}$  (ppm) angegeben. Die Faktoren entsprechen also den Verhältnissen der molaren Gewichte  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ .

In Tabelle 2 sind im einzelnen angegeben:

I (Na); Zeitpunkt 3,5 s	=	Integrale Intensität des Natriumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s $\cong$ 1200 °C
I (Na); Zeitpunkt entsprechend $V_A$	=	Integrale Intensität des Natriumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung) $V_A$ entspricht
I (K); Zeitpunkt 3,5 s	=	Integrale Intensität des Kaliumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s $\cong$ 1200 °C
I (K); Zeitpunkt entsprechend $V_A$	=	Integrale Intensität des Kaliumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung) $V_A$ entspricht
I (Li) 3,5 s	=	Integrale Intensität des Lithiumpeaks beim Versuchszeitpunkt 3,5 s $\cong$ 1200 °C
I (Li); Zeitpunkt entsprechend $V_A$	=	Integrale Intensität des Lithiumpeaks bei einem Versuchszeitpunkt, bei dem

die Temperatur der Probe (pyrometrische Messung)  $V_A$  entspricht

$I$  (Gesamt); Zeitpunkt 3,5 s

gemäß  $I$  (Gesamt) =  $I$  (Na) +  $I$  (K) x 0,65 +  $I$  (Li) x 2,09 berechnet

$I$  (Gesamt); Zeitpunkt entsprechend  $V_A$

gemäß  $I$  (Gesamt) =  $I$  (Na) +  $I$  (K) x 0,65 +  $I$  (Li) x 2,09 berechnet

Es handelt sich bei den Angaben um relative Intensitäten, jeweils in Relation zu der Intensität, die zu  $I = 1,00$  gesetzt ist.

Ein Vergleich der Meßdaten aus Tabelle 2 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Gläser geringere Intensitäten als die entsprechenden Vergleichsgläser zeigen. Da diese Messungen an wiedererhitzten Gußstücken durchgeführt werden, ist diese Meßmethode hervorragend geeignet, Aussagen über die Alkaliverdampfung, wie sie bei der Heißweiterverarbeitung von Vorformen, z. B. der Herstellung von Ampullen aus Glasrohr, auftritt, zu machen.

Die erfindungsgemäßen Gläser zeigen also eine herabgesetzte Alkaliverdampfung und sind daher hervorragend geeignet für die Herstellung von Pharmaprimärpackmitteln, beispielsweise Ampullen.

Tabelle 2

Spektrometerdaten von Na (589 nm), Kalium (767 nm) und Li (670 nm); relative Intensitäten

	A8	A9	A11	V1
I (Na); Zeitpunkt 3,5 s	0,87	0,80	0,87	1,00
I (Na); Zeitpunkt entsprechend $V_A$	0,94	0,84	0,93	1,00
I (K); Zeitpunkt 3,5s	0,78	0,76	0,89	1,00
I (K); Zeitpunkt entsprechend $V_A$	0,89	0,81	0,97	1,00
I (Li); Zeitpunkt 3,5 s			---	---
I (Li); Zeitpunkt entsprechend $V_A$			---	---
I (Gesamt) Zeitpunkt 3,5 s	0,87	0,81	0,88	1,00
I (Gesamt) Zeitpunkt entsprechend $V_A$	0,96	0,85	0,95	1,00

	A10	A12	V2	V3
I (Na); Zeitpunkt 3,5 s	0,82	0,90	1,00	
I (Na); Zeitpunkt entsprechend $V_A$	0,96	0,92	1,00	
I (K); Zeitpunkt 3,5s	---	0,21	---	
I (K); Zeitpunkt entsprechend $V_A$	---	0,21	---	
I (Li); Zeitpunkt 3,5 s	---	0,98	1,00	
I (Li); Zeitpunkt entsprechend $V_A$	---	1,18	1,00	
I (Gesamt) Zeitpunkt 3,5 s	0,76	0,99	1,00	1,55
I (Gesamt) Zeitpunkt entsprechend $V_A$	0,91	0,97	1,00	1,74



## PATENTANSPRÜCHE

- 1) Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit,  
**gekennzeichnet durch**  
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO <sub>2</sub>	70 – 77
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 – < 11,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 – 8,5
Li <sub>2</sub> O	0 – 2
Na <sub>2</sub> O	4 – 9,5
K <sub>2</sub> O	0 – 5
mit Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	5 – 11
MgO	0 – 2
CaO	0 – 2,5
mit MgO + CaO	0 – 3
ZrO <sub>2</sub>	0 – < 0,5
CeO <sub>2</sub>	0 – 1

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 2) Borosilicatglas nach Anspruch 1,  
**gekennzeichnet durch**  
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO <sub>2</sub>	70,5 – 76,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5 – < 11,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 – 8
Li <sub>2</sub> O	0 – 1,5
Na <sub>2</sub> O	4,5 – 9
K <sub>2</sub> O	0 – 5
mit Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	5,5 – 10,5
MgO	0 – 1

CaO	0 – 2
mit MgO + CaO	0 – 3
ZrO <sub>2</sub>	0 – < 0,5
CeO <sub>2</sub>	0 – 1

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 3) Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß es zusätzlich enthält (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SrO	0 – 1,5
BaO	0 – 1,5
mit SrO + BaO	0 – 2
ZnO	0 – 1

- 4) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß es zusätzlich enthält (in Gew.-% auf Oxidbasis):

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CoO	0 – 1
TiO <sub>2</sub>	0 – 3

- 5.) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- 6) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5  
 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $> 5$  und  $6,0 \times 10^{-6}/K$ , insbesondere zwischen  $> 5,3$  und  $5,9 \times 10^{-6}/K$ , und einer Verarbeitungstemperatur  $V_A$  von höchstens 1180 °C.

- 7) Verwendung des Borosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Verschmelzglas für Fe-Co-Ni-Legierungen.

- 8) Verwendung des Borosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Geräteglas für Laboranwendungen und für den Chemieanlagenbau.
- 9) Verwendung des Borosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Pharmaprimärpackmittel, z. B. als Ampullenglas.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/IL 01/08285

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C3/091 C03C3/093 C03C3/095 C03C4/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 297 02 816 U (SCHOTT GLASWERKE) 10 April 1997 (1997-04-10) examples 7,8,12-14	1-6,8,9
X	JP 04 074731 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 10 March 1992 (1992-03-10) abstract; examples 1-6,8	1-6,8,9
X	JP 03 218940 A (TOSHIBA GLASS CO LTD) 26 September 1991 (1991-09-26) abstract; example 1	1-6
X	DE 37 22 130 A (SCHOTT GLASWERKE) 12 January 1989 (1989-01-12) cited in the application page 2, line 33 -page 4, line 7; examples 1-3,5	1-9
	---	
	---/---	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2001

Date of mailing of the international search report

30/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bomme1, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 01/08285

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08 333136 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 17 December 1996 (1996-12-17) abstract; example 5 ----	1,4,5,7
X	DE 44 30 710 C (JENAER GLASWERK GMBH) 2 May 1996 (1996-05-02) cited in the application example 28; table 3 ----	1,4,5, 7-9
X	DE 33 10 846 A (OWENS ILLINOIS INC) 27 September 1984 (1984-09-27) cited in the application claims -----	1-6,8,9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08285

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 29702816	U	10-04-1997	DE 29702816 U1	10-04-1997
JP 04074731	A	10-03-1992	NONE	
JP 03218940	A	26-09-1991	JP 2113592 C	21-11-1996
			JP 8022762 B	06-03-1996
DE 3722130	A	12-01-1989	DE 3722130 A1	12-01-1989
			BR 8803047 A	10-01-1989
			DE 3875168 D1	12-11-1992
			EP 0297255 A2	04-01-1989
			JP 1018939 A	23-01-1989
			JP 1787632 C	10-09-1993
			JP 4078571 B	11-12-1992
			US 4870034 A	26-09-1989
JP 08333136	A	17-12-1996	NONE	
DE 4430710	C	02-05-1996	DE 4430710 C1	02-05-1996
			AT 153009 T	15-05-1997
			DE 59500238 D1	19-06-1997
			EP 0699636 A1	06-03-1996
			JP 8067529 A	12-03-1996
			US 5599753 A	04-02-1997
DE 3310846	A	27-09-1984	DE 3310846 A1	27-09-1984

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte - ales Aktenzeichen

PC1/EP 01/08285

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03C3/091 C03C3/093 C03C3/095 C03C4/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 297 02 816 U (SCHOTT GLASWERKE) 10. April 1997 (1997-04-10) Beispiele 7,8,12-14	1-6,8,9
X	JP 04 074731 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 10. März 1992 (1992-03-10) Zusammenfassung; Beispiele 1-6,8	1-6,8,9
X	JP 03 218940 A (TOSHIBA GLASS CO LTD) 26. September 1991 (1991-09-26) Zusammenfassung; Beispiel 1	1-6
X	DE 37 22 130 A (SCHOTT GLASWERKE) 12. Januar 1989 (1989-01-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 33 -Seite 4, Zeile 7; Beispiele 1-3,5	1-9
	---	
	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. Oktober 2001

30/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/ISA/01/08285

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 08 333136 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD) 17. Dezember 1996 (1996-12-17) Zusammenfassung; Beispiel 5 -----	1,4,5,7
X	DE 44 30 710 C (JENAER GLASWERK GMBH) 2. Mai 1996 (1996-05-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 28; Tabelle 3 -----	1,4,5, 7-9
X	DE 33 10 846 A (OWENS ILLINOIS INC) 27. September 1984 (1984-09-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-6,8,9

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern les Aktenzeichen

PC 01/08285

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 29702816 U	10-04-1997	DE 29702816 U1	10-04-1997
JP 04074731 A	10-03-1992	KEINE	
JP 03218940 A	26-09-1991	JP 2113592 C	21-11-1996
		JP 8022762 B	06-03-1996
DE 3722130 A	12-01-1989	DE 3722130 A1	12-01-1989
		BR 8803047 A	10-01-1989
		DE 3875168 D1	12-11-1992
		EP 0297255 A2	04-01-1989
		JP 1018939 A	23-01-1989
		JP 1787632 C	10-09-1993
		JP 4078571 B	11-12-1992
		US 4870034 A	26-09-1989
JP 08333136 A	17-12-1996	KEINE	
DE 4430710 C	02-05-1996	DE 4430710 C1	02-05-1996
		AT 153009 T	15-05-1997
		DE 59500238 D1	19-06-1997
		EP 0699636 A1	06-03-1996
		JP 8067529 A	12-03-1996
		US 5599753 A	04-02-1997
DE 3310846 A	27-09-1984	DE 3310846 A1	27-09-1984

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**